

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-134630

(P2006-134630A)

(43) 公開日 平成18年5月25日(2006.5.25)

(51) Int. Cl.	F I			テーマコード (参考)		
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M	4/96	B	5HO18		
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M	4/86	B	5HO26		
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M	4/86	M			
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M	4/90	M			
	HO 1 M	8/10				

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-320269 (P2004-320269)  
 (22) 出願日 平成16年11月4日 (2004.11.4)

(71) 出願人 000005326  
 本田技研工業株式会社  
 東京都港区南青山二丁目1番1号  
 (74) 代理人 100106002  
 弁理士 正林 真之  
 (72) 発明者 松尾 順二  
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社  
 本田技術研究所内  
 (72) 発明者 福田 薫  
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社  
 本田技術研究所内  
 Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 DD05 EE03  
 HH00 HH02 HH04 HH05 HH08  
 5H026 AA06

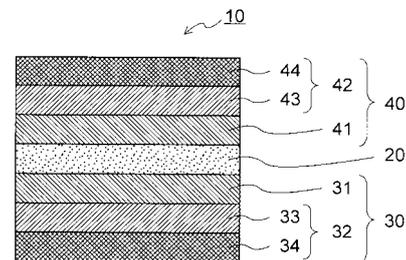
(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の電極構造体

(57) 【要約】

【課題】 優れた発電性能が得られる固体高分子型燃料電池の電極構造体を提供する。

【解決手段】 アノード電極30と、カソード電極40と、これらの電極に挟持された高分子電解質膜20とを備えた固体高分子型燃料電池の電極構造体10であって、カソード電極40の触媒層は、熱処理を施したカーボンブラック又は活性炭に貴金属を担持した触媒担持粒子と、イオン伝導性物質と、結晶性炭素繊維とを含有すること好ましい。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アノード電極と、カソード電極と、これらの電極に挟持された高分子電解質膜と、を備えた固体高分子型燃料電池の電極構造体であって、

前記両電極は、前記高分子電解質膜に接する触媒層と、この触媒層に接するガス拡散層とから形成され、

前記カソード電極の触媒層は、熱処理を施したカーボンブラック又は活性炭に貴金属を担持した触媒担持粒子と、イオン伝導性物質と、結晶性炭素繊維と、を含有する固体高分子型燃料電池の電極構造体。

## 【請求項 2】

前記結晶性炭素繊維は、針状炭素繊維である請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

## 【請求項 3】

前記結晶性炭素繊維は、X線回折測定における[002]面の平均格子面間隔が0.69 nm以下であり、繊維径が0.1 μm以上0.5 μm以下であり、繊維長が10 μm以上40 μm以下であり、嵩密度が0.02 g/cm<sup>3</sup>以上0.10 g/cm<sup>3</sup>以下であり、比表面積が5 m<sup>2</sup>/g以上20 m<sup>2</sup>/g以下であり、比抵抗が0.025 cm以下である請求項 1 又は 2 記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

## 【請求項 4】

前記結晶性炭素繊維の含有量は、前記触媒担持粒子の全質量に対して20質量%から60質量%である請求項 1 から 3 いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

## 【請求項 5】

前記カーボンブラック又は活性炭は、2500 から3000 の範囲で前記熱処理を行ったものである請求項 1 から 4 いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

## 【請求項 6】

前記カーボンブラック又は活性炭は、前記熱処理前の比表面積が300 m<sup>2</sup>/g以上1600 m<sup>2</sup>/g以下であり、前記熱処理後の比表面積が160 m<sup>2</sup>/g以下であり、かつ、前記熱処理前後の比表面積の減少率が80%以上である請求項 1 から 5 いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

## 【請求項 7】

前記カーボンブラック又は活性炭は、X線回折測定における[002]面の平均格子面間隔が0.340~0.349 nmであり、かつ、2 / degreeで24~28の間に1つ又は2つの結晶化ピークが存在する請求項 1 から 6 いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

## 【請求項 8】

前記貴金属は白金又は白金合金であり、前記触媒担持粒子の全質量に対する前記貴金属の担持率が40~60質量%であり、当該担持後の白金又は白金合金の粒子サイズが2 nm以上5 nm以下、比表面積が75~100 m<sup>2</sup>/gであり、かつ、X線回折測定における2 / degreeで24~28の間に1つ又は2つの結晶化ピークを有する請求項 1 から 7 いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

## 【請求項 9】

前記貴金属は、白金又は白金合金を担持した際の金属表面積が40~120 m<sup>2</sup>/g・metalである請求項 1 から 8 いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

## 【請求項 10】

前記カソード電極の触媒層は、0.01~2.0 μmの細孔容積が2.8 μl/cm<sup>2</sup>/mg・metal以上であり、0.01~0.15 μmの細孔容積が1.7 μl/cm<sup>2</sup>/mg・metal以上である請求項 1 から 9 いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

## 【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、固体高分子型燃料電池の電極構造体に関し、特に黒鉛化触媒を用いた高出力の固体高分子型燃料電池の電極構造体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

燃料電池は、水素ガスを燃料ガスとし、水素と酸素の電気化学的な反応によりエネルギーを発生させるものである。燃料電池にはリン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、固体電解質型燃料電池、固体高分子型燃料電池等様々な種類のものがあるが、このうち固体高分子型燃料電池は、常温から起動可能であり、小型で高出力の作動が可能のため、自動車（二輪、四輪）やポータブル電源等の電力源として有望視されている。このような固体高分子型燃料電池を実際に使用する際は、燃料電池の基本単位である電極構造体をセパレータで挟んだものを単セルとし、これを数十個から数百個組み合わせてなるスタック（集合電池）として用いている。

10

## 【0003】

単セルの構成としては、拡散層と触媒層とを備えたアノード電極及びカソード電極と、これらに挟持された高分子電解質膜とからなる電極構造体（MEA）と、この電極構造体を挟持するセパレータとからなるものが一般的である。

## 【0004】

このうち触媒層は、触媒金属が担体に担持された触媒担持粒子を含んでいる。そして、この触媒層の耐久性を向上させる手段として、担体をあらかじめ高温熱処理することにより、触媒担体の耐久性を向上させることが開示されている。また、触媒担体としては通常、カーボンが使用されているが、カーボンに高温で熱処理を施し、黒鉛化させることによって触媒層の撥水性及び耐食性が向上することも開示されている（例えば、特許文献1～4参照）。

20

【特許文献1】特開2000-268828号公報

【特許文献2】特開2001-357857号公報

【特許文献3】特開2002-015745号公報

【特許文献4】特開2003-036859号公報

## 【発明の開示】

30

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

上記の特許文献1から4には、いずれもカーボンブラックを黒鉛化処理したものを触媒層として用いることによって耐久性が向上することが開示されている。しかし、比表面積 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のカーボンブラックに熱処理を施して黒鉛化触媒担体とする場合、特に $2500$ 以上での熱処理を施す場合には、大きな比表面積の低下が起こる。このため、白金又は白金合金を担持して貴金属触媒とした際に、十分な発電性能を得ることができない。

## 【0006】

また、カーボンブラックを高温熱処理により黒鉛化した場合、その過程でカーボン粒子の焼結が起こり、直径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の、大きく、かつ、硬い凝集体が形成される。このような凝集体は、電極構造体を形成する際に、高分子電解質膜を変形させて耐久性を低下させる。また、電極触媒層の厚さが不均一になり、発電効率を低下させる。

40

## 【0007】

このように、上記の従来技術においては、カーボンブラックの熱処理によって耐久性を向上できるという利点がある一方、熱処理によって比表面積の低下や凝集が発生するので触媒としての性能は逆に低下するという問題点があった。

## 【0008】

上記の課題に鑑み、本発明は高温、特に $2500$ 以上の高温熱処理を施したカーボンブラックを触媒担体とした場合でも、優れた発電性能が得られる燃料電池の電極構造体を

50

提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

より具体的には本発明は以下のようなものを提供する。

【0010】

(1) アノード電極と、カソード電極と、これらの電極に挟持された高分子電解質膜と、を備えた固体高分子型燃料電池の電極構造体であって、前記両電極は、前記高分子電解質膜に接する触媒層と、この触媒層に接するガス拡散層とから形成され、前記カソード電極の触媒層は、熱処理を施したカーボンブラック又は活性炭に貴金属を担持した触媒担持粒子と、イオン伝導性物質と、結晶性炭素繊維と、を含有する固体高分子型燃料電池の電極構造体。

10

【0011】

(1)の発明によれば、カソード電極側の触媒層に、熱処理を施して黒鉛化させたカーボンブラック又は活性炭を含有したことによって、燃焼による劣化が生じにくい電極層が形成される。そのため、高い発電性能を得ることが可能となる。また、触媒層に結晶性炭素繊維を添加したことにより、黒鉛化したカーボンブラック又は活性炭の表面積が減少しても電極層中の細孔容積を増加させることができる。さらに、結晶性炭素繊維を添加したことにより、電極抵抗が低下して発熱量が減少するため、担体への過剰な熱エネルギーの付与が抑制され、酸化腐食反応の進行を抑制できる。このように、熱処理を施した担体と、結晶性炭素繊維とを組み合わせる結果、触媒層の耐久性を向上できると共に、熱処理による比表面積の低下や凝集の発生を効果的に防止でき、触媒としての性能も長期間に渡り維持できる。

20

【0012】

なお、本明細書における「熱処理を施したカーボンブラック又は活性炭」とは、カーボンブラック又は活性炭が黒鉛化されているものであることを意味するが、ここで「黒鉛化」とは、カーボンブラック又は活性炭が完全に黒鉛化した完全結晶化状態を意味するのではなく、ある程度結晶化が進んだ状態を意味する。より具体的には、X線回折測定における[002]面の平均格子面間隔が0.340~0.349nmであることが好ましい。また、「結晶性炭素繊維」とは、結晶として完全性が高いウイスキー状の繊維を意味し、例えば、単結晶の真性ウイスキー、多結晶の非真性ウイスキーの他、カーボンナノチューブなども含む概念である。

30

【0013】

(2) 前記結晶性炭素繊維は、針状炭素繊維である(1)記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

【0014】

(2)の発明によれば、結晶性炭素繊維を針状炭素繊維としたことによって、触媒層中の細孔分布や細孔容積を容易に調整することが可能となる。

【0015】

(3) 前記結晶性炭素繊維は、X線回折測定における[002]面の平均格子面間隔が0.69nm以下であり、繊維径が0.1 $\mu$ m以上0.5 $\mu$ m以下であり、繊維長が10 $\mu$ m以上40 $\mu$ m以下であり、嵩密度が0.02g/cm<sup>3</sup>以上0.10g/cm<sup>3</sup>以下であり、比表面積が5m<sup>2</sup>/g以上20m<sup>2</sup>/g以下であり、比抵抗が0.025cm以下である(1)又は(2)記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

40

【0016】

(3)の発明によれば、結晶性炭素繊維の繊維径、繊維長等を上記の物性としたことにより、触媒担持粒子と電極層を形成する際に、触媒層を高い発電性能、耐久性能が得られるような所望の細孔分布や細孔容積に調整することができる。これにより、さらに初期性能が高く、優れた耐久性を有する固体高分子型燃料電池の電極構造体を提供できる。

【0017】

(4) 前記結晶性炭素繊維の含有量は、前記触媒担持粒子の全質量に対して20質量

50

%から60質量%である(1)から(3)いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

【0018】

(4)の発明によれば、結晶性炭素繊維を添加した触媒層は細孔を有し、水の排出に寄与する。このため、結晶性炭素繊維の含有量を20質量%以上とすることで、水素と酸素の反応により生じる水を触媒層から効果的に排出できる。したがって、発電時のフラッシングを効果的に防止でき、かつ、高い発電性能が得られる。なお、60質量%を超えると、電極の厚みの増加によるガス供給、水排出性の低下が発生するので好ましくない。

【0019】

(5) 前記カーボンブラック又は活性炭は、2500 から3000 の範囲で前記熱処理を行ったものである(1)から(4)いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

10

【0020】

(5)の発明によれば、炭素の黒鉛化開始温度は約2500 前後であるため、熱処理温度を2500 から3000 としたことによって、カーボンを完全に黒鉛化させることなく、熱処理を進行させることが可能となる。

【0021】

(6) 前記カーボンブラック又は活性炭は、前記熱処理前の比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1600\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、前記熱処理後の比表面積が $160\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ、前記熱処理前後の比表面積の減少率が80%以上である(1)から(5)いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

20

【0022】

(6)の発明によれば、担体の比表面積を上記の範囲とすることで、高い発電性能及び耐久性を得ることができる。

【0023】

(7) 前記カーボンブラック又は活性炭は、X線回折測定における[002]面の平均格子面間隔が $0.340\sim 0.349\text{ nm}$ であり、かつ、 $2/\text{degree}$ で $24\sim 28$ の間に1つ又は2つの結晶化ピークが存在する(1)から(6)いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

【0024】

(7)の発明によれば、X線回折測定における測定結果を上記の範囲とすることで、上記(6)の発明の比表面積を得ることができ、その結果、高い発電性能及び耐久性を得ることができる。なお、完全な黒鉛の場合、[002]面の平均格子面間隔は $0.335\text{ nm}$ である。

30

【0025】

(8) 前記貴金属は白金又は白金合金であり、前記触媒担持粒子の全質量に対する前記貴金属の担持率が40~60質量%であり、当該担持後の白金又は白金合金の粒子サイズが $2\text{ nm}$ 以上 $5\text{ nm}$ 以下、比表面積が $75\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ、X線回折測定における $2/\text{degree}$ で $24\sim 28$ の間に1つ又は2つの結晶化ピークを有する(1)から(7)いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

40

【0026】

(8)の発明によれば、白金又は白金合金の担持率、粒子サイズ、比表面積を上記範囲とし、更に、X線回折測定における測定結果を上記の範囲とすることで、高い発電性能及び耐久性を得ることができる。

【0027】

(9) 前記貴金属は、白金又は白金合金を担持した際の金属表面積が $40\sim 120\text{ m}^2/\text{g}\cdot\text{metal}$ である(1)から(8)いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

【0028】

(9)の発明によれば、白金又は白金合金を担持した際の金属表面積を上記範囲とする

50

ことで、高い発電性能及び耐久性を得ることができる。

【0029】

(10) 前記カソード電極の触媒層は、 $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の細孔容積が $2.8 \mu\text{l}/\text{cm}^2/\text{mg}\cdot\text{metal}$ 以上であり、 $0.01 \sim 0.15 \mu\text{m}$ の細孔容積が $1.7 \mu\text{l}/\text{cm}^2/\text{mg}\cdot\text{metal}$ 以上である(1)から(9)いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

【0030】

(10)の発明によれば、触媒層の細孔容積を上記範囲とすることで、高い発電性能及び耐久性を得ることができる。

【発明の効果】

10

【0031】

本発明によれば、カソード電極側の触媒層の担体に熱処理を施すとともに、触媒層に結晶性炭素繊維を添加することで、高い発電性能を得つつ、優れた耐久性を有する固体高分子型燃料電池の電極構造体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。

【0033】

[全体構成]

図1に、本実施形態に係る固体高分子型燃料電池の基本構成単位である電極構造体10の断面図を示す。図1に示すように、電極構造体10は、アノード電極30と、カソード電極40と、これらの電極に挟持された高分子電解質膜20と、を備えている。アノード電極30は、高分子電解質膜20に接する触媒層31と、この触媒層31に接するガス拡散層32とから形成されている。また、カソード電極40は、高分子電解質膜20に接する触媒層41と、この触媒層41に接するガス拡散層42とから形成されている。

20

【0034】

[高分子電解質膜]

高分子電解質膜20は、高分子電解質から形成されている。具体的には、高分子骨格の少なくとも一部がフッ素化されたフッ素系高分子体、又は、高分子骨格にフッ素を含まない炭化水素系高分子体であって、イオン交換基を備えたものであることが好ましい。イオン交換基の種類は特に限定されず、用途に応じて任意に選択できる。例えば、スルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸等のイオン交換基のうち少なくとも一種を備えた高分子電解質を用いることができる。

30

【0035】

高分子骨格の少なくとも一部がフッ素化されたフッ素系高分子体であって、イオン交換基を備えた高分子電解質としては、具体的には、ナフィオン(登録商標)等のパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー、パーフルオロカーボンホスホン酸系ポリマー、トリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマー、エチレンテトラフルオロエチレン-g-スチレンスルホン酸系ポリマー等が挙げられる。これらのうち、ナフィオンが好ましく用いられる。

40

【0036】

高分子骨格にフッ素を含まない炭化水素系高分子体であって、イオン交換基を備えた高分子電解質としては、具体的には、ポリスルホン酸、ポリアリーールエーテルケトンスルホン酸、ポリベンズイミダゾールアルキルスルホン酸、ポリベンズイミダゾールアルキルホスホン酸等が挙げられる。

【0037】

[カソード電極の触媒層]

本発明においては、カソード電極の触媒層41は、熱処理を施したカーボンブラック又は活性炭(以下、単に担体ともいう)に、触媒金属として貴金属を担持した触媒担持粒子と、イオン伝導性物質と、結晶性炭素繊維と、を含有することを特徴としている。

50

## 【0038】

## &lt;触媒担持粒子の担体&gt;

触媒担持粒子の担体としては、熱処理されたカーボンブラック又は活性炭を用いる。このカーボンブラック又は活性炭は、2500 から3000 の範囲で熱処理を行ったものであることが好ましい。炭素の黒鉛化開始温度は約2500 前後であるため、熱処理温度が2500 未満であると、結晶化が進行しないので好ましくなく、3000 を超えると、結晶化が進みすぎることにより、表面積が減少するため、細孔容積も減少してしまうので好ましくない。

## 【0039】

また、担体は、熱処理前の比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1600\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、熱処理後の比表面積が $160\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ、熱処理前後の比表面積の減少率が80%以上であることが好ましい。なお、比表面積の測定は、従来公知の多点法及び、1点法によって測定できる。

10

## 【0040】

また、担体は、X線回折測定における[002]面の平均格子面間隔が $0.340\sim 0.349\text{ nm}$ であり、かつ、 $2/\text{degree}$ で24~28の間に1つ又は2つの結晶化ピークが存在することが好ましい。また、担体は、上記のように、あらかじめ高温熱処理して黒鉛化されたカーボンブラック又は活性炭を、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下に解砕して用いることが好ましい。

## 【0041】

## &lt;触媒担持粒子の触媒金属&gt;

触媒金属は貴金属であれば特に限定されず、従来公知の金、白金、白金合金などが使用可能であるが、白金又は白金合金が好ましい。白金合金としては、白金-ルテニウム(Pt-Ru)合金などが好ましく例示できる。

20

## 【0042】

触媒担持粒子の全質量に対する前記貴金属の担持率は40~60質量%であることが好ましい。40質量%未満であると、電極層が厚くなりすぎてガス供給、水排出性が低下するので好ましくない。また、60質量%を超えると、貴金属粒子径が大きくなりすぎ、触媒活性が低下するので好ましくない。

## 【0043】

また、当該担持後の白金又は白金合金の粒子サイズが $2\text{ nm}$ 以上 $5\text{ nm}$ 以下であり、比表面積が $75\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。更に、X線回折測定における $2/\text{degree}$ で24~28の間に1つ又は2つの結晶化ピークを有することがより好ましい。

30

## 【0044】

更に、白金又は白金合金を担持した際の金属表面積が $40\sim 120\text{ m}^2/\text{g}\cdot\text{metal}$ であることが好ましい。金属表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}\cdot\text{metal}$ 未満であると、粒子径の増大に伴い、活性が低下するので好ましくなく、 $120\text{ m}^2/\text{g}\cdot\text{metal}$ を超えると、粒子径が小さくなりすぎるため、発電耐久中にシタリングを起こし、性能が低下するので好ましくない。なお、金属表面積の測定は、従来公知のパルス式CO吸着法によ

40

## 【0045】

## &lt;結晶性炭素繊維&gt;

結晶性炭素繊維としては、いわゆるウイスキー繊維に代表される、結晶性を有する針状炭素繊維が好ましく用いられる。このような繊維としては、具体的には、下記の表1に示す物性を有するものが例示できる。なお、このような結晶性炭素繊維は市販品(例えば、昭和電工社製、商品名:VGC F)を用いてもよい。

## 【0046】

【表 1】

項目	範囲	単位
[002]面間隔	0.345 $\geq$	nm
繊維径	0.1~0.5	$\mu$ m
繊維長	10~40	$\mu$ m
嵩密度	0.02~0.10	g/cm <sup>3</sup>
真密度	1.8 以上	m <sup>2</sup> /g
比表面積	5~20	m <sup>2</sup> /g
比抵抗	0.025 $\geq$	$\Omega$ cm
吸湿性	0.5 $>$	%
揮発分	0.3 $>$	%
灰分	0.05 $>$	%
pH	7	—
酸化開始温度	$>550$	$^{\circ}$ C

10

20

30

40

50

## 【0047】

この結晶性炭素繊維は、触媒担持粒子に対して20~60重量%の割合で混合することが好ましい。これによって、触媒層41中に適度の細孔が形成される。20質量%未満では、細孔の形成が不十分であり、反応により生じる水を触媒層から効果的に排出できないので好ましくない。

## 【0048】

上記の触媒層41における細孔の形成は、0.01~2.0 $\mu$ mの細孔容積が2.8 $\mu$ l/cm<sup>2</sup>/mg $\cdot$ metal以上であり、0.01~0.15 $\mu$ mの細孔容積が1.7 $\mu$ l/cm<sup>2</sup>/mg $\cdot$ metal以上であることが好ましい。

## 【0049】

<イオン伝導性物質>

イオン伝導性物質は、高分子電解質により形成され、高分子電解質膜20と同様の高分子電解質を用いることが好ましい。

## 【0050】

[アノード電極の触媒層]

アノード電極の触媒層31は、従来の一般的な触媒層と同様の構成でよく、例えば、イオン伝導性物質と、カーボン等の担体に白金等の金属を担持させた触媒を含有する。なお、イオン伝導性物質は、高分子電解質により形成され、高分子電解質膜20やカソード電極の触媒層41で用いられるものと同様の高分子電解質を用いることが好ましい。触媒としては、カーボンに白金を担持させたものの他、カーボンに白金とルテニウムの合金を担持させたPt-Ru触媒等を用いることができる。

## 【0051】

## 〔ガス拡散層〕

アノード電極側のガス拡散層32、及び、カソード電極側のガス拡散層42は、従来の一般的なガス拡散層と同様の構成でよく、図1の実施形態においては、アノード電極側のガス拡散層32は、触媒層31に接するカーボン・テフロン層33と、このカーボン・テフロン層33に接するカーボンペーパー層34から形成されている。また、カソード電極側のガス拡散層42は、触媒層41に接するカーボン・テフロン層43と、このカーボン・テフロン層43に接するカーボンペーパー層44から形成されている。

## 【0052】

カーボンペーパー層34、44は、集電材料の多孔質の支持層であり、従来公知のカーボンペーパーを用いることができる。なお、表面に撥水処理が施されているカーボンペーパーを用いてもよい。カーボン・テフロン層33、43は、テフロン（登録商標）等の粒状の撥水性樹脂と、カーボン粒子とを含有する層である。

10

## 【0053】

ガス拡散層32、42は上記の構成には限定されず、アノード電極側のガス拡散層32は、燃料の水素ガスが触媒層31に均等に到達できるような構成であればよい。カソード電極側のガス拡散層42は、酸素ガスを含有する空気が触媒層41に均等に到達できる構成であればよい。また、アノード電極側とカソード電極側のガス拡散層は異なる構成でもよく、同一の構成でもよい。

## 【0054】

## 〔製造方法〕

本実施形態に係る電極構造体の製造方法の一例は、次の通りである。

先ず、担体に触媒金属を担持させ、触媒担持粒子を得る。このとき、触媒担持粒子の担体を、2500以上3000以下であらかじめ熱処理する。次に、この担体を、水等の溶媒中で1次粒子になるまで解砕して、乾燥させる。なお、触媒金属は熱処理前に担体に担持されていてもよい。次に、この触媒担持粒子と、イオン伝導性物質と、結晶性炭素繊維とを、上記の所定の割合で混合してカソード触媒ペーストを得る。

20

## 【0055】

次に、従来公知の触媒担持粒子と、イオン伝導性物質とを、所定の割合で混合してアノード触媒ペーストを得る。

30

## 【0056】

得られたアノード触媒ペースト及びカソード触媒ペーストを、それぞれテフロンシート等に、好ましくは、 $0.05 \text{ mg/cm}^2$  から  $0.7 \text{ mg/cm}^2$  の塗布量となるように塗布する。これにより、アノード電極シート及びカソード電極シートが得られる。次いで、よく乾燥させたアノード電極シート及びカソード電極シートで高分子電解質膜20を挟持し、デカル法（転写法）で転写させて、触媒層と高分子電解質膜20との接合体（CCM）を得る。

## 【0057】

次に、カーボンペーパー上に、ポリテトラフルオロエチレン粒子とカーボンブラック粒子とを溶媒中で所定の割合で混合したペーストを、所定の割合で塗布、乾燥し、1対のカソード電極用及びアノード電極用のガス拡散シートを得る。

40

## 【0058】

最後に、上記の1対のガス拡散シートで、カーボンペーパーが外側となるようにCCMを挟持した後、130～160のホットプレスで一体化することにより、電極構造体（MEA）を得ることができる。

## 【実施例】

## 【0059】

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0060】

50

## &lt; 実施例 1 &gt;

## [ カソード電極側の触媒層の作成 ]

カーボンブラック (Cabot社製、商品名：ケッチェンブラック EC) を 2800 の熱処理により黒鉛化し、 $d_{002}$  が 0.344 nm の粉末を得た後、白金をカーボンとの質量比 1 : 1 で担持した黒鉛化担体触媒 10 g と、20% ナフイオン溶液 (Dupont社製、商品名：DE2020) 35 g と、結晶性炭素繊維 (昭和電工製 VGC F - G) 1.7 g とを混合してカソード電極ペーストを作成した。このカソード電極ペーストをテフロン (登録商標) シート上に白金量が  $0.5 \text{ mg} / \text{cm}^2$  となるように塗布して、カソード電極シートを得た。

## 【0061】

## [ アノード電極側の触媒層の作成 ]

Pt - Ru 触媒を担持した触媒担持粒子 (田中貴金属社製、商品名：TEC61E54) 10 g と、イオン導電性ポリマー (デュポン社製、商品名：Nafion (登録商標) SE2021) 40 g とを混合してアノード電極ペーストを作成した。このアノード電極ペーストをテフロン (登録商標) シート上に触媒金属量として  $0.15 \text{ mg} / \text{cm}^2$  となるように塗布、乾燥させアノード電極シートを得た。

## 【0062】

## [ 接合体 (CCM) の作成 ]

上記で得られたアノード電極シート及びカソード電極シートで、高分子電解質膜であるパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー (デュポン社製、商品名：Nafion DE2021) を挟持した。次いで、デカル法 (転写法：一体化圧力  $40 \text{ kg} / \text{cm}^2$ ) で転写させ、触媒層と高分子電解質膜との接合体 (CCM) を作成した。

## 【0063】

## [ ガス拡散層シートの作成 ]

テフロンディスパージョン (旭硝子社製、商品名：L170J) 12.0 g とカーボンブラック (Cabot社製、商品名：バルカンXC75) 18.0 g とを、エチレングリコール 50 g 中で混合して下地層ペーストを得た。この下地層ペーストを、予めテフロンディスパージョン (三井デュポンケミカル社製、商品名：FEP120J) で撥水処理を行ったカーボンペーパー (東レ社製、商品名：TGP060) 上に、下地層ペーストが  $2.3 \text{ mg} / \text{cm}^2$  となるように塗布、乾燥させることにより層を形成し、アノード電極、カソード電極用の 2 枚のガス拡散層シートを作成した。

## 【0064】

## [ 電極構造体 MEA の作成 ]

上記のガス拡散層シートで膜と触媒層との接合体 (CCM) を挟み込み、140 で圧力  $30 \text{ kg} / \text{cm}^2$  にてデカル法により、電解膜に転写し、膜 - 電極複合体 (MEA) を作製した。

## 【0065】

## &lt; 実施例 2 &gt;

カーボンブラックの熱処理温度を 2500 とした以外は、実施例 1 と同様の方法を用いて電極構造体 (MEA) を作製した。

## 【0066】

## &lt; 実施例 3 &gt;

結晶性炭素繊維の添加量を 2.5 g とした以外は、実施例 1 と同様の方法を用いて電極構造体 (MEA) を作製した。

## 【0067】

## &lt; 実施例 4 &gt;

カーボンブラックの熱処理温度を 1800 とした以外は、実施例 1 と同様の方法を用いて電極構造体 (MEA) を作製した。

## 【0068】

## &lt; 比較例 1 &gt;

10

20

30

40

50

結晶性炭素繊維を混合しなかった以外は、実施例 1 と同様の方法を用いて電極構造体 ( M E A ) を作製した。

【 0 0 6 9 】

< 評価 >

次に、以上の実施例 1 ~ 5、比較例 1 の電極構造体の物性について検討した。なお、評価は、製造した電極構造体を一對のセパレータで挟持し、単セルとして行った。

【 0 0 7 0 】

表 2 には、各試料の X 線回折測定における、[ 0 0 2 ] 面間隔、担体比表面積、及び電極層細孔容積、端子電圧を示す。また、図 2 には、各試料の細孔分布を示す。

なお、細孔容積は、水銀ポロシメーターにより、測定した。また、端子電圧は、セル温度 7 0 、ガス利用率 5 0 %、相対湿度 7 0 %、圧力 1 0 0 K P a の条件で測定した。

【 0 0 7 1 】

【 表 2 】

	d002 nm	熱処理温度 °C	担体比表面積 (m <sup>2</sup> /g)		結晶性炭素繊維 添加率 (%)	電極		1A/cm <sup>2</sup> 時の端子電圧(V)	
			熱処理前	熱処理後		細孔径 0.01~0.15 μm	細孔径 0.01~2 μm	初期性能	1000時間後
実施例1	0.344	2800	800	140	35	2.36	3.45	0.665	0.655
実施例2	0.346	2500	800	155	35	2.59	4.37	0.668	0.655
実施例3	0.346	2800	800	155	50	2.48	4.51	0.661	0.649
実施例4	0.350	1800	800	200	35	2.37	2.83	0.652	0.452
比較例1	0.344	2800	800	140	0	1.14	1.25	0.512	0.493

【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

50

表 2 及び図 2 の結果より、実施例 1 から 3 では、熱処理温度が 2 5 0 0 以上ではカーボンプラックの黒鉛化が進行しているため、端子電圧の初期性能も高く、加えて、1 0 0 時間後の低下も小さかった。一方、結晶性炭素繊維の添加がない比較例 1 では、初期性能が低く、1 0 0 時間後の低下も大きかった。

【 0 0 7 3 】

一方、実施例 4 の結果より、熱処理温度が 1 8 0 0 付近ではカーボンプラックが黒鉛化せず、十分な細孔容積を確保することができないため、端子電圧の初期性能は高いものの、1 0 0 時間後の低下が大きかった。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 4 】

10

【 図 1 】 本発明に係る固体高分子型燃料電池を構成する単セルの断面図である。

【 図 2 】 実施例における、各試料の細孔分布を示した図である。

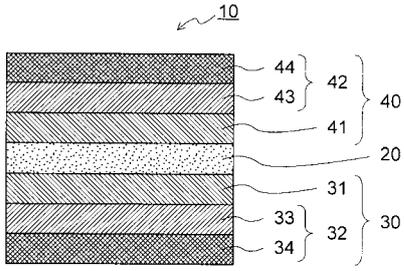
【 符号の説明 】

【 0 0 7 5 】

- 1 0 電極構造体
- 2 0 高分子電解質膜
- 3 0 アノード電極
  - 3 1 触媒層
  - 3 2 ガス拡散層
  - 3 3 カーボン・テフロン層
  - 3 4 カーボンペーパー層
- 4 0 カソード電極
  - 4 1 触媒層
  - 4 2 ガス拡散層
  - 4 3 カーボン・テフロン層
  - 4 4 カーボンペーパー層

20

【 図 1 】



【 図 2 】

